

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-316526
 (43)Date of publication of application : 05.12.1995

(51)Int.Cl. C09J163/00
 C09J163/00
 C08G 59/20
 C08L 63/00
 C09J 7/02
 C09J 7/02
 C09J 7/02
 C09J 7/02
 C09J 7/02
 C09J 7/02
 H05K 1/03
 H05K 3/38

(21)Application number : 07-074187 (71)Applicant : GOULD ELECTRON INC
 (22)Date of filing : 30.03.1995 (72)Inventor : POUTASSE CHARLES A
 SACK KATHERINE V
 KOVACS ANDREA M
 WINCHESTER JAMES R

(30)Priority

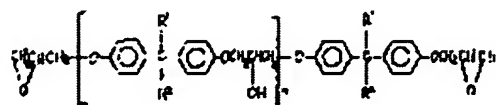
Priority number : 94 220725 Priority date : 30.03.1994 Priority country : US

(54) EPOXY ADHESIVE AND COPPER FOIL, AND COPPER-CLAD LAMINATE USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an adhesive compsn. which contains a specific multifunctional epoxy and a specific compsn., is excellent in adhesiveness and heat resistance, and facilitates the formation of copper-clad laminates used for preparing printed circuit boards.

CONSTITUTION: The objective adhesive compsn. comprises (A) at least one multifunctional epoxy and (B) a compsn. derived from (i) at least one difunctional epoxy resin and (ii) at least one compd. represented by the formula: R-(G)_n [wherein R is an arom., alicyclic, or



BEST AVAILABLE COPY

heterocyclic group; G is COOH, OH, SH, NH₂, NHR₁, (NHC(=NH))_mNH₂, R₂COOH, R₂OH, R₂SH, R₂NH, or R₂NHR₁ (wherein R₁ is a hydrocarbon group; R₂ is an alkylene or an alkylidene; and (m) is 1 to about 4); and (n) is from 3 to the number of substitutable hydrogen atoms on R]. Ingredient A is pref. an epoxy novolak; ingredient (ii) is pref. represented by the formula (wherein R₁ and R₂ are each H or a 1-20C hydrocarbon group; and (n) is 1-20)(e.g. o-aminophenol); and a pref. example of ingredient (i) is bisphenol A.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-316526

(43) 公開日 平成7年(1995)12月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 163/00	J F M			
	J F P			
C 0 8 G 59/20	N H Q			
C 0 8 L 63/00	N J W			
C 0 9 J 7/02	J H X			

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-74187	(71) 出願人	594064150 グールド エレクトロニクス インコーポ レイテッド Gould Electronics I ncorporated アメリカ合衆国 オハイオ 44095, イー ストレイク, カーティス プールバード 35129
(22) 出願日	平成7年(1995)3月30日	(72) 発明者	チャールズ エイ. ボウタッセ アメリカ合衆国 オハイオ 44122, ビー チウッド, タンプリッジ レーン 24457
(31) 優先権主張番号	0 8 / 2 2 0, 7 2 5	(74) 代理人	弁理士 山本 秀策
(32) 優先日	1994年3月30日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ接着剤および銅箔、ならびにそれらを用いた銅クラッドラミネート

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 優れた粘着性および耐熱性を有するエポキシ接着剤組成物、および該組成物を用いた接着促進層を有する銅箔。

【構成】 (A) 少なくとも1つの多官能性エポキシ

(B) 以下から誘導される組成物

(B-1) 少なくとも1つの二官能性エポキシ樹脂、および

(B-2) 一般式



により表される少なくとも1つの化合物 (式中Rは、芳香族基、脂環式基、またはヘテロ環式基であり; Gは、COOH、OH、SH、NH₂、NHR¹、(NHC (=NH))_mNH₂、R²COOH、R²OH、R²SH、R²NH₂、およびR²NHR¹からなる群より選択される官能基であり、ここで、R¹は炭化水素基であり、R²はアルキレン基またはアルキリデン基であり、そしてmは、1から約4の範囲の数、nは、3からR上の置換可能な水素の数までの範囲の数) を含有する接着剤組成物。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の(A)ならびに(B)を含有する接着剤組成物:

(A) 少なくとも1つの多官能性エポキシ;ならびに

(B) 以下から誘導される組成物

(B-1) 少なくとも1つの二官能性エポキシ樹脂、および(B-2) 以下の式により表される少なくとも1つの化合物

【化1】



(I)

ここで、式(I)において: Rは、芳香族基、脂環式基、またはヘテロ環式基であり; Gは、COOH、OH、SH、NH₂、NHR¹、(NHC(=NH))_nNH₂、R²COOH、R²OH、R²SH、R²NH₂、およびR²NHR¹からなる群より選択される官能基であり、ここで、R¹は炭化水素基であり、R²はアルキレン基またはアルキリデン基であり、そしてmは、1から約4の範囲の数であり;そしてnは、3からR上の置換可能な*

*水素の数までの範囲の数であり;ただし、少なくとも1つのGがNH₂またはR²NH₂である際に、nは2からR上の置換可能な水素の数までの範囲の数であり、そして少なくとも1つのGが(NHC(=NH))_nNH₂である際に、nは1からR上の置換可能な水素の数までの範囲の数である。

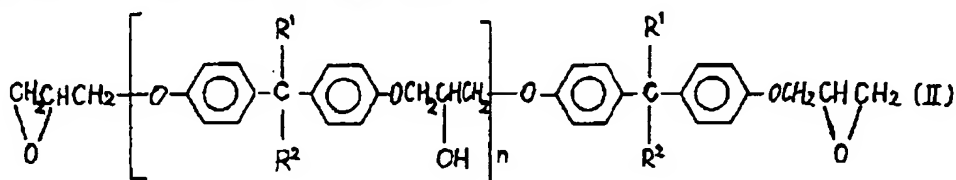
【請求項2】 前記(B-1)および(B-2)が、前記(A)と合わされる前に互いに反応する、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 前記多官能性エポキシ(A)が三官能性または四官能性エポキシ樹脂である、請求項1に記載の組成物。

【請求項4】 前記多官能性エポキシ(A)がエポキシノボラックである、請求項1に記載の組成物。

【請求項5】 前記二官能性エポキシ樹脂(B-1)が、以下の式

【化2】



により表される化合物であり、ここで、式(II)において: R¹およびR²が、独立して水素または炭素原子が1個から約20個の範囲の炭化水素基であり、そしてnが1から約20の範囲の数である、請求項1に記載の組成物。

【請求項6】 前記二官能性エポキシ樹脂(B-1)が、ビスフェノールA、ビスフェノールF、またはビスフェノールADである、請求項1に記載の組成物。

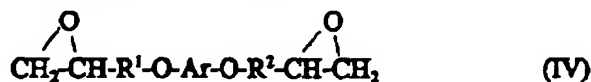
【請求項7】 前記化合物(B-2)が、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,3-キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、ジアミノジフェニルスルホン、1,4-キ※

※シリレンジアミン、3-アミノフェニルスルホン、1,4-シクロヘキサジアミン、1,3-シクロヘキサジアミン、1-o-トリルビグアニド、およびそれらの2つまたはそれ以上の混合物からなる群より選択される化合物である、請求項1に記載の組成物。

【請求項8】 さらに、(C) 少なくとも1つの二官能性エポキシ樹脂と少なくとも1つのアルキレンポリアミンとの反応生成物を含む、少なくとも1つの補助付加物を含有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項9】 さらに、以下の式により表される少なくとも1つの低分子量二官能性エポキシを含有する、請求項1に記載の組成物:

【化3】



ここで、式(IV)において、Arは、芳香族または環状脂肪族基であり、そしてR¹およびR²は、独立して炭素原子が1個から約6個のアルキレンまたはアルキリデン基である。

【請求項10】 さらに、(D) 少なくとも1つのフェノールレゾール樹脂を含有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項11】 少なくとも1方の側を覆っている接着促進層を有する銅箔であって、該接着促進層が、以下の

(A) ならびに(B)を含有する銅箔:

(A) 少なくとも1つの多官能性エポキシ;ならびに

(B) 以下から誘導される組成物

(B-1) 少なくとも1つの二官能性エポキシ、および

(B-2) 以下の式により表される少なくとも1つの化合物

【化4】



(I)

ここで、式(I)において: Rは、芳香族基、脂環式

3

基、またはヘテロ環式基であり；Gは、COOH、OH、SH、NH₂、NHR¹、(NHC(=NH))_nNH₂、R²COOH、R²OH、R²SH、R²NH₂、およびR²NHR¹からなる群より選択される官能基であり、ここで、R¹は炭化水素基であり、R²はアルキレンまたはアルキリデン基であり、そしてmは、1から約4の範囲の数であり；そしてnは、3からR上の置換可能な水素の数までの範囲の数であり；ただし、少なくとも1つのGがNH₂またはR²NH₂である際に、nは2からR上の置換可能な水素の数までの範囲の数であり、そして少なくとも1つのGが(NHC(=NH))_nNH₂である際に、nは1からR上の置換可能な水素の数までの範囲の数である。

【請求項12】 前記箔が電着した銅箔である、請求項11に記載の箔。

【請求項13】 前記箔が精錬銅箔である、請求項11に記載の箔。

【請求項14】 前記箔の1方の側と前記接着促進層との間に配置された少なくとも1つのシランカップリング剤を有する請求項11に記載の箔であって、該シランカップリング剤が、以下の式

【化5】



により表される少なくとも1つの化合物であり、ここで、式(V)において：R¹が官能基により置換された炭化水素基であり、該官能基により置換された炭化水素基の官能性置換基は、アミノ、ヒドロキシ、ハロ、メルカプト、アルコキシ、アシル、またはエポキシであり；Xが加水分解可能な基であり；そしてnが1、2または3である、箔。

【請求項15】 前記箔の1方の側と前記接着促進層との間に、銅または酸化銅の少なくとも1つの粗面層が配置された、請求項11に記載の箔。

【請求項16】 前記箔の1方の側と前記接着促進層との間に、少なくとも1つの金属層が配置され、該金属層中の金属が、インジウム、錫、ニッケル、コバルト、黄銅、青銅、あるいはそれらの2つまたはそれ以上の混合物からなる群より選択される、請求項11に記載の箔。

【請求項17】 前記箔の1方の側に、銅または酸化銅の少なくとも1つの粗面層が接着され、該銅または酸化銅の層に少なくとも1つの金属層が接着され、該金属層中の金属が、インジウム、亜鉛、錫、ニッケル、コバルト、黄銅、青銅、あるいはそれらの2つまたはそれ以上の混合物からなる群より選択され、そして前記接着促進層が該金属層に接着される、請求項11に記載の箔。

【請求項18】 前記箔の1方の側と前記接着促進層との間に、少なくとも1つの金属層が配置され、該金属層中の金属が、錫、クロム、クロム-亜鉛混合物、ニッケル、モリブデン、アルミニウム、およびそれらの2つまたはそれ以上の混合物からなる群より選択され、そして

4

前記接着促進層が該金属層に接着される、請求項11に記載の箔。

【請求項19】 前記箔の1方の側に、銅または酸化銅の少なくとも1つの粗面層が接着され、少なくとも1つの金属層が、該銅または酸化銅の層に接着され、該金属層中の金属が、錫、クロム、およびクロム-亜鉛合金、亜鉛、ニッケル、モリブデン、アルミニウム、およびそれらの2つまたはそれ以上の混合物からなる群より選択され、少なくとも1つのシランカップリング剤の少なくとも1つの層が、該金属層に接着され、そして前記接着促進層が、該シランカップリング剤層に接着される、請求項11に記載の箔。

【請求項20】 前記箔の1方の側に、少なくとも1つの第1の金属層が接着され、該第1の金属層中の金属が、インジウム、錫、ニッケル、コバルト、黄銅、および青銅からなる群より選択され、該第1の金属層に、少なくとも1つの第2の金属層が接着され、該第2の金属層中の金属が、錫、クロム、クロム-亜鉛混合物、亜鉛、ニッケル、モリブデン、アルミニウム、およびそれらの2つまたはそれ以上の混合物からなる群より選択され、該第2の金属層に、少なくとも1つのシランカップリング剤の少なくとも1つの層が接着され、そして前記接着促進層が、該シランカップリング剤層に接着される、請求項11に記載の箔。

【請求項21】 前記箔の1方の側に、銅または酸化銅の少なくとも1つの粗面層が接着され、該粗面層に、少なくとも1つの第1の金属層が接着され、該第1の金属層中の金属が、インジウム、亜鉛、錫、ニッケル、コバルト、銅-亜鉛合金、および銅-錫合金からなる群より選択され、該第1の金属層に、少なくとも1つの第2の金属層が接着され、該第2の金属層中の金属が、錫、クロム、クロム-亜鉛合金、亜鉛、ニッケル、モリブデン、アルミニウム、およびそれらの2つまたはそれ以上の混合物からなる群より選択され、該第2の金属層に、少なくとも1つのシランカップリング剤の少なくとも1つの層が接着され、そして該シランカップリング剤層に、前記接着促進層が接着される、請求項11に記載の箔。

【請求項22】 銅箔、誘電基材、ならびに該箔と該基材との間に配置され、そして該箔および該基材に接着された接着促進層を含むラミネートであって、

該接着促進層が以下の(A)ならびに(B)を含有するラミネート：

(A) 少なくとも1つの多官能性エポキシ；ならびに

(B) 以下から誘導される組成物

(B-1) 少なくとも1つの二官能性エポキシ樹脂、および

(B-2) 以下の式により表される少なくとも1つの化合物

【化6】



ここで、式(I)において：Rは芳香族基、脂環式基、

5

またはヘテロ環式基であり；GはCOOH、OH、SH、NH₂、NHR¹、(NHC(=NH))_nNH₂、R²COOH、R²OH、R²SH、R²NH₂、およびR²NHR¹からなる群より選択される官能基であり、ここで、R¹は炭化水素基であり、R²はアルキレン基またはアルキリデン基であり、そしてmは、1から約4の範囲の数であり；そしてnは、3からR上の置換可能な水素の数までの範囲の数であり；ただし、少なくとも1つのGがNH₂またはR²NH₂である際に、nは2からR上の置換可能な水素の数までの範囲の数であり、そして少なくとも1つのGが(NHC(=NH))_nNH₂である際に、nは1からR上の置換可能な水素の数までの範囲の数である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エポキシ接着剤、そして特に銅箔と共に使用するためのエポキシ接着剤に関する。エポキシ接着剤は、接着促進層を有する銅箔を提供し、プリント回路基板製造時に用いられるラミネートの生成を容易にする。

【0002】

【従来の技術】プリント回路基板工業のために製造されるラミネートのほぼ半分は、接着剤でコートした銅箔を用いる。これらの箔はフェノールのプリプレグにラミネートされ、低コストの銅クラッドペーパーフェノールラミネートを製造する。この接着剤は2つのカテゴリーに分かれる：(1) アクリロニトリルおよびメタクリレートのコポリマー、ならびにフェノールレゾールから構成される水分散接着剤、および(2) フェノールレゾール、ポリビニルブチラル樹脂、および多官能性エポキシ(典型的にはエポキシ化フェノールノボラック)から構成された溶媒ベースの接着剤。

【0003】一般に、これらの接着剤は、剥離強度により測定されるような金属およびラミネートへの優れた粘着性を提供するが、耐ソルダーブリスター(solder blister resistance)試験で測定されるような満足する高温安定性を下回るか；あるいはそれらは優れた高温安定性を提供するが、満足する粘着性を下回るかのいずれかである。これは、これらの目的が通常互いに直接矛盾しているためである。高い粘着性を有するのに十分な柔軟性を有する材料は、一般に高い温度下で多くが流動化し、充分な耐熱性が提供され得ないことを示す。優れた耐熱性を有するために、接着剤は完全に剛性でなければならず、そしてこのような剛性は剥離強度を減少させる。

【0004】これらの問題は本発明により克服された。本発明により、剥離強度試験により測定されるような優れた粘着性と、ソルダーブリスター試験により測定されるような優れた耐熱性との両方を提供する、エポキシ接着剤組成物が開発された。

【0005】

6

【発明の要旨】本発明は接着剤組成物に関し、以下を含む：(A) 少なくとも1つの多官能性エポキシ；ならびに(B) 以下から誘導される組成物、(B-1) 少なくとも1つの二官能性エポキシ樹脂および(B-2) 以下の式により表される少なくとも1つの化合物

【0006】

【化7】

R-(G)_m

(I)

【0007】ここで、式(I)において：Rは芳香族基、脂環式またはヘテロ環式基であり；GはCOOH、OH、SH、NH₂、NHR¹、(NHC(=NH))_nNH₂、R²COOH、R²OH、R²SH、R²NH₂、およびR²NHR¹からなる群より選択される官能基であり、ここで、R¹は炭化水素基であり、R²はアルキレン基またはアルキリデン基であり、そしてmは1～約4の範囲の数であり；そしてnは3からR上の置換可能な水素の数までの範囲の数であり；ただし少なくとも1つのGがNH₂またはR²NH₂である際に、nは2からR上の置換可能な水素の数までの範囲の数であり、そして少なくとも1つのGが(NHC(=NH))_nNH₂である際に、nは1からR上の置換可能な水素の数までの範囲の数である。本発明はまた、少なくとも1方の側に接着した上記接着剤組成物を有する銅箔に関し、この組成物は、銅箔と誘電基材との間の接着性を増大させる。本発明はまた、銅箔、誘電基材、ならびに接着促進層を含むラミネートに関し、この接着促進層は箔と基材との間に配置され、そして箔および基材に接着した上記の接着剤組成物を含む。

【0008】

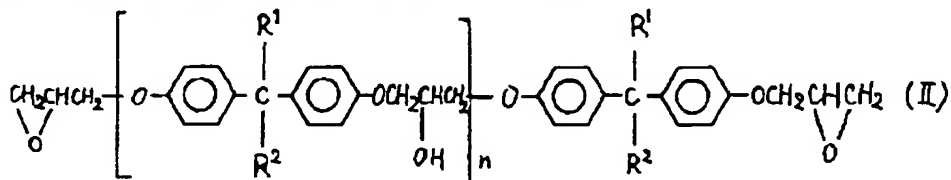
【発明の構成】多官能性エポキシ(A)は、1分子当たり平均して2つを上回るエポキシ基(オキシラン環)を含有するエポキシである。1実施態様では、これらのエポキシは、1分子当たり平均して約6つまでのエポキシ基を含有する。1実施態様では、多官能性エポキシはエポキシノボラック樹脂である。多官能性エポキシは、三官能性または四官能性エポキシ樹脂であり得る。(三官能性エポキシ樹脂は、1分子当たり平均して3つのエポキシ基を含有するエポキシ樹脂であり、そして四官能性エポキシ樹脂は、1分子当たり平均して4つのエポキシ基を含有する。)多官能性エポキシは、典型的には約100～約250、そして1実施態様では約190～約240の範囲の平均エポキシ当量重量を有する。(エポキシ当量重量は、分子内のエポキシ基の数で割ったエポキシ分子の分子量である。従って、例えば、600の分子量を有する三官能性エポキシは、200のエポキシ当量重量を有する。)

【0009】有用とされる市販の三官能性エポキシ樹脂の例には、Tactix 742(Dow Chemical)およびPT 810(Ciba Geigy)が挙げられる。有用とされる市販の四官能性エポキシ樹脂の例には、MT 0163(Ciba Geigy)、Epon 1031

(Shell)、およびEpon EPT 1071(Shell)が挙げられる。

【0010】有用とされるエポキシノボラックには、エポキシクレゾールおよびエポキシフェノールノボラックが挙げられる。有用とされる市販のノボラックには、DEN 438、DEN 439およびTactix 785（それぞれはDowから入手可能である）、DPS 164(Shell)、およびECN 1299(Ciba Geigy)が挙げられる。

【0011】二官能性エポキシ樹脂(B-1)は、約1000~約10,000の範囲の平均分子量(約500~約5000のエポキシ当量重量)、そして1実施態様では約1000~約6000の平均分子量を有する任意の二官能性エポキシ樹脂で*



【0014】ここで、式(II)において：R¹およびR²は、独立して水素、または炭素原子が1個~約20個の範囲の炭化水素基であり、そしてnは1~約20、好ましくは1~約6、および1実施態様では1~約3、ならびに他の実施態様では1または2の範囲の数である。以下の例が挙げられる：ビスフェノールA、ここで、R¹およびR²はそれぞれCH₃であり；ビスフェノールF、ここで、R¹およびR²はそれぞれHであり；ビスフェノールAD、ここでR¹はHであり、そしてR²はCH₃である。他には、以下のような樹脂が挙げられる：R¹はHであり、そしてR²はC₆H₅である；R¹はHであり、そしてR²はC₁₂H₂₅である；R¹はCH₃であり、そしてR²はC₂H₅である；R¹はCH₃であり、そしてR²はC₄H₉である；など。

【0015】化合物(B-2)は、以下の式より表される少なくとも1つの化合物である：

【0016】

【化9】



【0017】式(I)において、Rは芳香族基、脂環式基、またはヘテロ環式基である。GはCOOH、OH、SH、NH₂、NHR¹、(NHC(=NH))₂NH₂、R²COOH、R²OH、R²SH、R²NH₂およびR²NHR¹からなる群より選択される官能基であり、ここで、R¹は炭化水素、好ましくはアルキル基であり、1個~約6個の炭素原子、より好ましくは1個~約3個の炭素原子を有し、R²はアルキレン基またはアルキリデン基、好ましくはアルキレン基であり、1個~約6個の炭素原子、より好ましくは1、2、または3個の炭素原子を有し、そしてmは1~約4の範囲の数であり、そして1実施態様ではmは2である。Gは好ましくはNH₂、OHまたはCH₂NH₂である。nは、3からR上の置換可能な水素の数までの範囲の数であり、ただし、

*あり得る。(二官能性エポキシ樹脂は、1分子当たり平均して2つのエポキシ基を含有するエポキシ樹脂である。) 1実施態様では、二官能性エポキシ樹脂の混合物が用いられ、1つは約1000~約3000、好ましくは約1500~約2500の平均分子量を有し；そして他は約3000を超える平均分子量から約6000まで、好ましくは約3500~約5000の平均分子量を有する。

【0012】1実施態様では、二官能性エポキシ樹脂(B-1)は、以下の式により表される化合物である：

【0013】

【化8】

少なくとも1つのGがNH₂またはR²NH₂である際に、nは2からR上の置換可能な水素の数までの範囲の数であり、そして少なくとも1つのGが(NHC(=NH))₂NH₂である際に、nは1からR上の置換可能な水素の数までの範囲の数である。nは、少なくとも1つのGがNH₂またはR²NH₂であるとき、およびGが(NHC(=NH))₂NH₂であるときを除いて、好ましくは3である。少なくとも1つのGがNH₂またはR²NH₂である場合には、nは、好ましくは2であり、そしてGが(NHC(=NH))₂NH₂である場合には、nは、好ましくは1である。

【0018】式(I)の芳香族R基は、単環(例えば、ベンゼン)；多環であり得、ここで、芳香環は、別の環に2点で縮合された芳香環を有する縮合タイプのもの(例えば、ナフタレン)、または少なくとも2つの環(単環または多環)が、互いにブリッジ結合(bridging linkage)を介して結合される結合タイプのものである。これらのブリッジ結合は、炭素-炭素の単結合、エーテル結合、ケト結合、スルフィド結合、イオウ原子、スルフィニル結合、スルホニル結合、アルキレン結合、アルキリデン結合、アミノ結合などであり得る。通常、芳香族基Rはベンゼン核である。これらの芳香族基はアルキル置換された芳香族基であり得、ここで、1つまたはそれ以上のアルキル基(例えば、C₁~C₁₀)が芳香環に結合する。

【0019】式(I)の脂環式基Rは、飽和または不飽和であり、好ましくは3個から6個の炭素原子、より好ましくは5個または6個の炭素原子を有し得る。これらの環状基は、アルキル置換された脂環式基であり得、ここで、1つまたはそれ以上のアルキル基(例えば、C₁~C₁₀)は、環の炭素原子に結合される。例としては、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロペンテン、1,3-シクロペンタジエン、シクロヘキ

サン、シクロヘキセン、1, 3-シクロヘキサジエンなどに由来するR基が挙げられる。

【0020】式(I)のヘテロ環式R基は、好ましくは1つまたは複数のヘテロ原子が、N、SまたはOである、5員環化合物または6員環化合物に由来する。これらの環状基は、アルキル置換されたヘテロ環式基であり得、ここで、1つまたはそれ以上のアルキル基(例えば、C₁~C₁₀)が、環の炭素またはN原子に結合される。例としては、ピロール、フラン、チオフェン、ピリジンなどに由来するR基が挙げられる。

【0021】化合物(B-2)の有用な例としては、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 3-キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン、ジアミノジフェニルスルホン、1, 4-キシリレンジアミン、3-アミノフェニルスルホン、1, 4-シクロヘキサレンジアミン、1, 3-シクロヘキサレンジアミン、1-o-トリルビグアニド、およびそれらの2つまたはそれ以上の混合物が挙げられる。

【0022】1実施態様では、成分(B-1)および(B-2)は、成分(A)と混合する前、または混合するときに互いに単にブレンドされる。この実施態様においては、成分(B-1)および(B-2)は、互いに先に反応しない。1実施態様では、成分(B-1)および(B-2)は、成分(A)と合わせる前に互いに先に反応する。この反応は、所望の生成物が得られるまで、反応条件下で成分(B-1)を成分(B-2)と接触させることにより行われ得る。いずれの場合においても、

(B-1)の(B-2)に対する当量重量比は、一般に約1:2から約1:4であり、そして1実施態様では、約1:2.5から約1:3.5である。成分(B-1)の当量重量は、成分(B-1)の分子量を(B-1)の1分子当たりのエポキシ基の平均の数で割ることにより決定される。(B-2)の当量重量は、(B-2)の分子量を(B-2)の1分子当たりの官能基であるGの数で割ることにより決定される。(B-2)内の官能基の数を決定する際に、COOH、SH、NHR¹、R²COOH、R²SH、およびR²NHR¹は、それぞれ1つの官能基として数えられる。NH₂およびR²NH₂は各々2つの官能基として数えられる。(NHC(=NH))_nNH₂内の官能基の数は、基の反応性窒素部位の数に等しい。従って、例えば、GがNHC(=NH)NHC(=NH)NH₂である際に、それは6つの官能基として数えられる。

【0023】成分(B-1)および(B-2)が互いに先に反応する際に、反応温度は一般的に約60℃~約150℃、そして1実施態様では約80℃~約110℃である。反応を完全にするために必要とされる時間は、所望の反応の程度に依存するが、一般的には約2時間から約24時間

であり、そして1実施態様では約4時間から約8時間である。1実施態様では成分(B-1)と(B-2)のいずれかまたは両方を、互いに反応する前に適切な溶媒中に溶解させる。このような溶媒の例としては、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、アセトン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。

【0024】1実施態様において、本発明のエポキシ接着剤組成物は、効果的な量の補助付加物(C)を含有し、エポキシ接着剤組成物の硬化を増強させる。この補助付加物は、少なくとも1つの二官能性エポキシ樹脂と、少なくとも1つのアルキレンポリアミンとの反応生成物である。二官能性エポキシ樹脂は、上記の樹脂(B-1)と同様である。アルキレンポリアミンは、以下の式により表される化合物である：

【0025】

【化10】

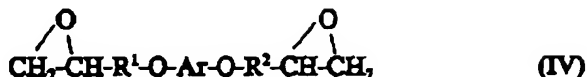


【0026】ここで、式(III)において、各R¹は独立して水素または炭化水素基、好ましくはアルキルであり、1個~約10個の炭素原子、好ましくは1個~約4個の炭素原子を有する；R²はアルキレン基であり、好ましくは1個~約4個の炭素原子、より好ましくは2個または3個の炭素原子を有し；そしてnは1~約10、好ましくは1~約4、より好ましくは1または2の範囲の数である。例としては、エチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミンなどが挙げられる。二官能性エポキシ樹脂とアルキレンポリアミンとの間の反応は、一般に約25℃~約100℃、そして1実施態様では約70℃~約90℃の温度で行われる。反応を完全にするために必要な時間は、所望の反応の程度に依存するが、一般的には約2時間~約24時間であり、そして1実施態様では約2時間~約4時間である。1実施態様では、反応成分のいずれかまたは両方を、互いに反応させる前に、適切な溶媒中に溶解させる。このような溶媒の例としては、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、アセトン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。

【0027】本発明のエポキシ接着剤組成物は、好ましくは以下を含有する：約10重量%~約40重量%、そして1実施態様では約20重量%~約30重量%の多官能性エポキシ(A)；約40重量%~約80重量%、そして1実施態様では約55重量%~約75重量%の組成物(B)；ならびに約25重量%まで、そして1実施態様では約5重量%~約15重量%の補助付加物(C)。

【0028】1実施態様では、本発明のエポキシ接着剤組成物は、効果的な量の少なくとも1つの低分子量二官能性エポキシ化合物を含有し、これらの組成物の接着特性を増強させる。これらの低分子量エポキシは典型的に

は、約160～約400、そして1実施態様では約200～約250の分子量を有する。1実施態様では、低分子量エポキシは以下の式により表される：



【0030】ここで、式(IV)において、Arは、式(I)について述べたタイプの芳香族基または脂環式基であり、単環基(例えば、ベンゼン)が好ましい。R¹およびR²は独立して、アルキレン基またはアルキリデン基であり、好ましくは1個～約6個の炭素原子を有し、そして1実施態様では1個～約3個の炭素原子を有する。有用な低分子量二官能性エポキシの例は、Arがベンゼン核であり、そしてR¹およびR²がそれぞれメチレンであるものであり；この化合物は、Rhône Poulencの商品名Eloxy 69として入手可能である。これらの低分子量二官能性エポキシは、約10重量%まで、そして1実施態様では約5重量%までの濃度で本発明の接着剤組成物中に存在する。

【0031】1実施態様では、本発明のエポキシ接着剤組成物は、効果的な量の少なくとも1つのフェノールレゾールを含有し、これらの化合物の接着特性を増強させる。これらのレゾールは、典型的には希釈された形で提供され、希釈剤はエタノールのような適切な溶媒であり、そして固形分を例えば、約50重量%～約70重量%を有する。有用なフェノールレゾールは、典型的にはゲル化時間が150℃で約30秒～約200秒、そして1実施態様では150℃で約90秒～約140秒である。有用とされる市販のフェノールレゾールには、PR-GNF-1(エタノール中で固形分が60重量%、そしてゲル化時間が150℃で90秒～140秒であると認められたSumitomo Durezの製品)およびAr ofene 536-E-56(Ashland Chemical)が挙げられる。フェノールレゾールは、本発明の接着剤組成物中に約5重量%まで、そして1実施態様では約3重量%までの濃度で存在する。

【0032】本発明で用いられる箔は、好ましくは銅箔、または銅ベースの合金箔である。これらの箔は当業者に周知であり、そして2つの技術のうちの1つを用いて製造される。精錬箔または圧延箔は、ローリングのような工程により銅または銅合金ストリップまたはインゴットの厚さを機械的に減少させることにより製造される。電着箔は、回転カソードドラム上に銅イオンを電解して析出させ、次いで析出したストリップをカソードから引きはがすことにより製造される。電着した銅箔が特に好ましい。

【0033】銅箔は、典型的には約0.0002インチ～約0.02インチの範囲の通常の厚さを有する。箔の厚さは、時折重量として表され、そして典型的には本発明の箔は、約1/8オンス毎平方フィート～約14オンス毎平方フィートの範囲の重量または厚さを有する。

*【0029】
【化11】

【0034】電着した銅箔は、滑らかまたは光沢のある(ドラム)側、および粗いまたは無光沢の(銅析出成長面)側を有する。接着促進層は、箔のいずれかの側に接着され得、そして場合によっては、両側に接着される。

【0035】1実施態様では、接着促進層が接着される箔(電着または精錬箔)の1方または両方の側は、「標準プロファイル表面」、「低プロファイル表面」または「超(very)低プロファイル表面」である。本明細書中に用いられる用語「標準プロファイル表面」は、約10μmまたはそれ未満のR_{1a}を有する箔表面を称する。用語「低プロファイル表面」は、約7μmまたはそれ未満のR_{1a}を有する箔表面を称する。用語「超低プロファイル表面」は、約4μmまたはそれ未満のR_{1a}を有する箔表面を称する。R_{1a}は、5つの逐次サンプリング測定のそれぞれによる、最大ピークから谷への縦(vertical)方向の測定の平均であり、そしてRank TaylorHobson, Ltd., Leicester, Englandにより市販のSurftronic 3 profilometerを用いて測定され得る。

【0036】本発明の箔は、接着促進層を付与する前に表面粗化(surface roughening)処理にかけ得るけれども、本発明の重要な利点は、箔の所望の接着特性が、箔を付加的表面粗化処理にかけることなく成し遂げられ得ることである。従って、本発明の1実施態様では、箔は、接着促進層が接着される1方または両面の側に付加的表面粗化処理を行わないことにより特徴付けられる。用語「付加的表面粗化処理」は、ベースとなる箔または原料の箔に行われる、箔表面の粗さを増加させるための任意の処理を称する。これらの処理には、球(nodular)状または粉末状に電解的に析出させた銅、あるいは球状または樹枝状に成長する酸化銅が挙げられる。1実施態様では、ローリングの間に、あるいはその後の摩耗により精錬銅箔に与えられる機械的粗さであって、標準プロファイル表面の粗さを越える粗さが、付加的表面粗化処理であると考えられる。1実施態様では、電着の間に電着した銅箔に与えられる粗さであって、標準プロファイル表面の粗さを越える粗さが、付加的表面粗化処理であると考えられる。1実施態様では、原料またはベースとなる銅箔に与えられる任意の粗さであって、低プロファイル表面の粗さを越える該箔の粗さが、付加的表面粗化処理であると考えられる。1実施態様では、原料またはベースとなる銅箔に与えられる任意の粗さであって

て、超低プロファイル表面の粗さを越える該箔の粗さが、付加的表面粗化処理であると考えられる。

【0037】1実施態様では、接着促進層が接着されるベースまたは原料の箔の1方または両方の側は、接着促進層が箔に付与される前においては、処理されない。本明細書中に用いられる用語「処理されない」とは、箔の特性を改良または増強させるためのその後の処理を受けた原料のまたはベースの銅を称する。

【0038】上記のように、本発明の接着促進層を、付加的表面粗化処理を受けた箔に付与することは、本発明の範囲内である。従って、1実施態様では、箔の1方または両方の側は、接着促進層を付与する前に銅または酸化銅の粗面層処理(treated)がなされる。銅は、球状または粉末状で電解的に析出され得る。酸化銅は、球状または樹枝状に成長し得る。

【0039】1実施態様では、接着促進層が接着されるベースまたは原料の箔の1方または両方の側は、接着促進層が付与される前に、箔の特性を改良または増強させるための1つまたはそれ以上の表面処理層処理がなされる。箔に付与した接着促進層を有さない箔の側はまた、必要に応じて箔に付与した1つまたはそれ以上のこのような処理層を有し得る。これらの表面処理は当業者に公知である。

【0040】1実施態様では、箔の1方または両方の側は、少なくとも1つの金属層処理がなされ、ここで、上記金属層の金属には、インジウム、亜鉛、錫、ニッケル、コバルト、黄銅、青銅、およびそれらの2つまたはそれ以上の混合物からなる群より選択され、その処理は接着促進層が付与される前に行われる。このタイプの金属層は時折、遮断層と呼ばれる。これらの金属層は好ましくは、約0.01~約1ミクロン、より好ましくは約0.05~約0.1ミクロンの範囲の厚さを有する。

【0041】1実施態様では、箔の1方または両方の側は、少なくとも1つの金属層処理がなされ、ここで、上記金属層の金属には、錫、クロム、クロム-亜鉛合金、亜鉛、ニッケル、モリブデン、アルミニウム、またはそれらの2つまたはそれ以上の混合物からなる群より選択され、その処理は、接着促進層が付与される前に行われる。このタイプの金属層は時折、安定化層と呼ばれる。これらの金属層は、約0.005~約0.05ミクロン、より好ましくは約0.01~約0.02ミクロンの範囲の厚さを有する。

【0042】1実施態様では、箔の1方または両方の側は、最初に少なくとも1つの遮断層で処理され、次いで、上記のように接着促進層を付与する前に、少なくとも1つの安定化層で処理される。

【0043】1実施態様では、箔の1方または両方の側は、銅または酸化銅の少なくとも1つの粗面層処理がなされ、次いで、接着促進層を付与する前に、上記のタイプの少なくとも1つの遮断層処理がなされる。

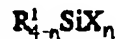
【0044】1実施態様では、箔の1方または両方の側は、銅または酸化銅の少なくとも1つの粗面層処理がなされ、次いで、上記のタイプの少なくとも1つの安定化層が、接着促進層を付与する前に、銅または酸化銅の層に接着される。

【0045】1実施態様では、箔の1方または両方の側は、銅または酸化銅の少なくとも1つの粗面層処理がなされ、次いで、上記のタイプの少なくとも1つの遮断層が粗面層に接着され、次いで、少なくとも1つの安定化層が接着促進層を付与する前に、遮断層に接着される。

【0046】1実施態様では、箔の1方または両方の側は、接着を促進する量の少なくとも1つの有機官能性シランで処理される。シランは、ベースの箔または上記の任意の処理層上に接着され得る。それは、箔の最も外側の処理層として用いられ、そして本発明のエポキシ接着剤が箔に付与される際に、該接着剤と接触する。このシランは、以下の式により表されるような少なくとも1つのシランカップリング剤であり得る：

【0047】

【化12】



(V)

【0048】ここで式(V)において、R'は官能基により置換された炭化水素基であり、その官能基により置換された炭化水素基の官能性置換基は、アミノ、ヒドロキシ、ハロ、メルカプト、アルコキシ、アシル、またはエポキシであり；Xは加水分解可能な基であり；そしてnは1、2または3である。用いられ得る有機官能性シランの例には、グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、それらの2つまたはそれ以上の混合物などが挙げられる。グリシドオキシプロピルトリメトキシシランおよびテトラエトキシシランの混合物が有用であり；その混合物は、これらの2つのシランを約95：5から約5：95の重量比で、そして1実施態様では約50：50の重量比で含有する混合物を包含する。N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランおよびテトラエトキシシランの混合物がまた有用であり；その混合物は、これら2つのシランを約1：99から約99：1の重量比で、そして1実施態様では約10：90から約90：10の重量比で含有する混合物を包含する。

【0049】本発明のエポキシ接着剤組成物は、箔と誘電基材との間の粘性性を増強させるために用いられる。本発明のエポキシ接着剤は、箔の1方または両方の側に付与される。接着促進層が付与される箔表面は、処理されないか、または上記のように処理される。エポキシ接着剤層は、公知の付与方法を用いて箔表面に付与され得る。この方法には、反転ローラーコーティング、ドクターブレードコーティング、浸漬、ペイント、および吹き

付けが挙げられる。エポキシ接着剤を付与するプロセスは、必要に応じて、数回繰り返され得る。

【0050】本発明のエポキシ接着剤の箔表面への付与は典型的には、好ましくは約15℃～約45℃の温度で、より好ましくは約20℃～約30℃の温度で行われる。本発明のエポキシ接着促進層の箔表面への付与に続き、エポキシ接着剤は、好ましくは約90℃～約180℃、そして1実施態様では約140℃～170℃の温度で、好ましくは約0.5分間～約10分間、そして1実施態様では約1分間～約5分間加熱することにより半硬化し（Bステージとなり(B-staged)）、表面の乾燥を増大させる。Bステージのエポキシ接着剤を箔上に有する乾燥フィルムの重量は、好ましくは約20～約50グラム毎平方メートル(g/m^2)、より好ましくは約25～約35 g/m^2 である。

【0051】付与されたBステージのエポキシ接着剤を有する本発明の銅箔は、好ましくは、無光沢側の粗さ、 R_{a} が約2～約18 μm 、より好ましくは約4～約11 μm 、より好ましくは約5～約8 μm である。本発明の1実施態様では、これらの箔は約1/2オンス毎平方フィートの重量を有し、そして無光沢側の R_{a} は好ましくは約2～約12 μm 、より好ましくは約4～約8 μm である。1実施態様では、これらの箔は約1オンス毎平方フィートの重量を有し、そして無光沢側の R_{a} は、好ましくは約2～約16 μm 、より好ましくは約5～約9 μm である。1実施態様では、これらの箔は、約2オンス毎平方フィートの重量を有し、そして無光沢側の R_{a} は、好ましくは約6～約18 μm 、より好ましくは約8～約11 μm である。これらの箔の光沢側の R_{a} は、好ましくは約4 μm 未満、より好ましくは約3 μm 未満であり、そして好ましくは約1.5～約3 μm の範囲、より好ましくは約2～約2.5 μm の範囲である。

【0052】付与されたBステージのエポキシ接着剤を有する本発明の銅箔は、誘電基材に結合され得る。本発明のエポキシ接着剤により提供された接着促進層は、銅箔と誘電基材との間の結合または剥離強度を増強させる。本発明の銅箔の利点は、付加的に表面粗化を行わなくても、これらの箔が依然として誘電基材との効果的な結合または剥離強度を示し得ることである。これらの箔は、標準プロファイル表面、低プロファイル表面、および超低プロファイル表面さえ有し得、そして依然として受容可能な剥離強度を提供し得る。本発明の箔においては、無光沢側または光沢側のいずれかが効果的に誘電基材に結合され得る。

【0053】有用な誘電基材は、織ったガラス強化材料に部分的に硬化した樹脂、通常はエポキシ樹脂をしみ込ませることにより調製され得る。他の有用な樹脂は、ホルムアルデヒドおよびウレア、またはホルムアルデヒドおよびメラミンの反応から製造されたアミノタイプの樹脂、ポリエステル、フェノール樹脂、シリコン、ポリアミド、ポリイミド、ビスマレイミド、ポリフェニレン

オキシド、シアネートエステル、ジアリールフタレート、フェニルシラン、ポリベンズイミダゾール(polybenzimidazoles)、ジフェニルオキシド、ポリテトラフルオロエチレンなど、およびそれらの2つまたはそれ以上の混合物を包含する。フェノール性基材が特に有用である。これらの誘電基材は、時折プリプレグと呼ばれる。

【0054】ラミネートの調製において、プリプレグ材料と銅箔との両方にとって、ロールに巻き上げられた長尺状のウェブ材料の形で提供されることが有用である。巻き上げられた材料は、ロールから取り出され、そして長方形のシートにカットされる。次いで、長方形のシートは積み重ねられるか、または寄せ集められるかして、集合物(assembly)の積み重ねとされる。各集合物は、そのいずれかの側に箔のシートを有するプリプレグのシートを含み得、そして各場合において、接着促進層を有する銅箔シートの側（または両方の側のうちの1つ）が、プリプレグに隣接して配置される。

【0055】集合物は、ラミネートプレスのプレートの間で従来のラミネート化温度および圧力を用いてラミネートされ、銅箔のシートの上にサンドイッチされたプリプレグのシートを含むラミネートを調製し得る。あるいは、連続ラミネート化プロセスが用いられ、そのプロセスにおいては、箔およびプリプレグが巻き取られず、連続してヒートプレスを通し、そしてその後、シートにカットされ得る。

【0056】プリプレグは、部分的に硬化した第二ステージの樹脂(two-stage resin)をしみ込ませた織ったガラス強化ファブリックからなり得る。熱および圧力を付与することにより、銅箔はプリプレグに対してしっかりとプレスされ、そして集合物にかけられる温度により樹脂が活性化され、硬化が起こる。つまり樹脂の架橋が起こり、そして箔とプリプレグの誘電基材との堅い結合が起こる。一般的に言えば、ラミネート化の操作においては、圧力は約1000psi～約2000psiの範囲、温度は約150℃～180℃の範囲、そしてラミネート化のサイクルは約50分～約2時間である。1実施態様では、連続ラミネート化プロセスが用いられ、ここでは真空が用いられ、温度は約200℃までであり、そしてラミネート化の時間は、約30分未満である。次いで、完成したラミネートは、プリント回路基板(PCB)の調製に利用され得る。

【0057】1実施態様では、ラミネートは減法銅エッチングプロセスにかけられ、多層回路基板を製造するためのプロセスの一部として、電気的に導電性のラインまたは電気的に導電性のパターンを形成する。次いで、第2の接着促進層が、上記の技術を用いてエッチングしたパターンの上に付与され、次いで、第2のプリプレグがエッチングしたパターンに接着され；第2の接着促進層が、エッチングしたパターンと第2のプリプレグとの間に配置され、そしてエッチングしたパターンと第2のブ

リブレグとの両方に接着される。多層回路基板を製造するための技術は、当業者に周知である。同様に、減法エッチングプロセスは周知であり、その例は米国特許第5,017,271号に開示されており、その内容は参考として本明細書中に援用される。

【0058】多くの製造方法が、ラミネートからPCBを調製するために利用可能である。さらに、ラジオ、テレビ、コンピューターなどを含む、PCBの多くの可能な末端使用の応用がある。これらの方法および末端使用は当業者に公知である。

【0059】以下の実施例が、本発明を説明する目的で提供される。他に示されない限り、本明細書および請求の範囲と同様に以下の実施例において、すべての部およびパーセントは重量によるものであり、すべての温度は摂氏によるものであり、そしてすべての圧力は常圧によるものである。

【0060】

【実施例】

(実施例1~5)

(付加物(B-I)) 75gのDER 664 (エポキシ当量重量約875~975を有するビスフェノールAエポキシ樹脂であるDow Chemicalの製品) を、55gのメチルイソブチルケトン中で一晩加熱しながら溶解し、エポキシ溶液を得る。9.3gのm-アミノフェノールを、20gのメチルイソブチルケトン中で加熱しながら溶解し、試薬溶液を得る。試薬溶液をエポキシ溶液に添加し、そして115℃まで6時間加熱して、エポキシ滴定に基づいて96%が反応した生成物を得る。

【0061】(付加物(B-II)) 75gのDER 667 (エポキシ当量重量約1600~2000を有するビスフェノールAエポキシ樹脂であるDow Chemicalの製品) を、75*

*gのメチルイソブチルケトン中で一晩加熱しながら溶解し、エポキシ溶液を得る。4.5gのm-アミノフェノールを、15gのメチルイソブチルケトン中で加熱しながら溶解し、試薬溶液を得る。試薬溶液をエポキシ溶液に添加し、そして115℃まで10.5時間加熱して、エポキシ滴定に基づいて90%が反応した生成物を得る。

【0062】付加物(B-I) および(B-II) を、以下の表Iに示されるような種々の多官能性エポキシと共にブレンドし、表に示すロールコート配合物を提供する。用いた多官能性エポキシは以下の通りである：

MT 0163 (四官能性エポキシ樹脂であるCiba Geigyの製品) ；

Tactix 785 (エポキシノボラックであるDow Chemicalの製品) ；および

DPS 164 (エポキシノボラックであるShellの製品) 。

【0063】用いられる箔は、1オンス毎平方フィートの重量を有し、酸化銅、黄銅、次いでクロム-亜鉛合金の処理層を有する電着銅箔である。表Iに示される配合物を、箔の無光沢表面に付与し、そして表Iに示すように150℃の温度で1分間~5分間、部分硬化させるか、またはBステージとする。次いで、付与したBステージのエポキシ接着剤を有する箔を、ラミネート化温度165℃、圧力1000psiで80分間かけてペーパーフェノール基材にラミネートする。得られたラミネートを、剥離強度試験(IPC-TM-650の2.4.8)を用いて接着性について、そしてソルダープリスター試験(JIS C 6481 5.5)を用いて耐熱性について試験する。結果を以下の表に示す。

【0064】

【表1】

実施例	配合物	Bステージ (分)	剥離強度 (ポンド/インチ)	ソルダー-プリスター (秒)
1	75% 付加物(B-I) 25% MT 0163	1	8.08	17.2
		3	8.08	10.9
2	75% 付加物(B-I) 25% Tactix 785	3	9.15	21.7
		5	11.45	23.6
3	20% 付加物(B-I) 55% 付加物(B-II) 25% Tactix 785	3	11.19	17.9
		5	11.84	22.2
4	25% 付加物(B-I) 50% 付加物(B-II) 25% Tactix 785	3	10.25	19.8
		5	12.33	28.8
5	75% 付加物(B-I) 25% DPS 164	1	8.57	11.5
		3	8.85	10.2

【0065】(実施例6)

(付加物(C-I)) 75gのDER 664を、80gのブチルセルソルブ中で加熱しながら溶解し、エポキシ溶液を得る。5.2gのエチレンジアミンを70℃未満の温度でエポキシ溶液に添加する。溶液を80℃まで2時間、攪

拌し、加熱する。次いで、70gのPR-GNF 1と、80℃で2時間混合する。

【0066】以下のエポキシ接着剤組成物を調製する：

【0067】

【表2】

19

成分	重量部
付加物 (B-I)	57.2
付加物 (B-II)	7.8
Tactix 785	25.0
付加物 (C-I)	10.0

【0068】ラミネートサンプルを、実施例1～5と同様の方法で調製し、次いで、剥離強度およびソルダーブリスターを試験する。その結果は、剥離強度が11.2ポンド/インチ、そしてソルダーブリスターが28秒である。

【0069】（実施例7）以下のエポキシ接着剤組成物を調製する：

【0070】

【表3】

成分	重量部
付加物 (B-I)	30
付加物 (B-II)	35
MT 0163	20
付加物 (C-I)	10
Helox 69	5

【0071】ラミネートサンプルを、実施例1～5と同様の方法で調製し、次いで、剥離強度およびソルダーブリスターを試験する。その結果は、剥離強度が11.7ポンド/インチ、そしてソルダーブリスターが30秒である。

【0072】（実施例8）

（付加物（B-III））エポキシ溶液を、100gのDER 664、100gのDER 667、100gのブチルセロソルブ、および100gのメチルイソブチルケトンの混合により作製する。23.4gの1,3-キシリレンジアミンをこのエポキシ溶液に添加し、そして得られる混合物を3.5時間、80℃まで加熱し、所望の付加物（B-III）を得る。

【0073】以下のエポキシ接着剤組成物を調製する：

【0074】

【表4】

成分	重量部
付加物 (B-I)	25
付加物 (B-II)	25
付加物 (B-III)	20
Tactix 785	25
Helox 69	5

20

【0075】ラミネートサンプルを、実施例1～5と同様の方法で調製し、次いで、剥離強度およびソルダーブリスターを試験する。その結果は、剥離強度が11.53ポンド/インチ、そしてソルダーブリスターが21.5秒である。

【0076】（実施例9）以下のエポキシ接着剤混合物を調製する：

【0077】

【表5】

成分	重量部
DER 664	62.5
Epon 1031	25
m-Triphenyl	12.5

【0078】ラミネートサンプルを、実施例1～5と同様の方法で調製し、次いで、剥離強度およびソルダーブリスターを試験する。その結果は、剥離強度が11.62ポンド/インチ、そしてソルダーブリスターが24.0秒である。

【0079】本発明が、その好ましい実施態様に関して説明されると同時に、その種々の改変が、明細書を読んだ当業者に明らかであることを理解すべきである。従って、本明細書中に開示の発明は、このような改変をカバーし、添付の請求の範囲内にあることを意図すると理解すべきである。

【0080】

【発明の効果】本発明によれば、優れた接着性と、耐熱性とを有するエポキシ接着剤組成物を提供し得る。このエポキシ接着剤組成物でなる接着促進層を有する銅箔は、ラジオ、テレビ、コンピューターなどのプリント回路基板（PCB）の調製に用いられる銅クラッドラミネートの生成を容易にする。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

C 09 J 7/02

識別記号

J J A

J J P

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

J K A
 J L E
 H 0 5 K 1/03 6 1 0 L 7011-4E
 3/38 E 7511-4E

(72)発明者 キャサリン ブイ. サック
 アメリカ合衆国 オハイオ 44070, ノー
 ス オルムステッド, ブライトン ドライ
 ブ 6421

(72)発明者 アンドレア エム. コバックス
 アメリカ合衆国 オハイオ 44140, ベイ
 ビレッジ, オークムーア アベニュー
 538

(72)発明者 ジェームズ アール. ウィンチェスター
 アメリカ合衆国 オハイオ 44112, イー
 スト クリーブランド, ヘースティングズ
 アベニュー 1810

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.